Untersuchungen

über die

Löslichkeit isomorpher Mischungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Otto Kuntze

aus Nordhausen.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1895.

Untersuchungen

über die

Löslichkeit isomorpher Mischungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Otto Kuntze

aus Nordhausen.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1895.

Meinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Untersuchungen wurden im Laboratorium des mineralogischen Instituts der Universität zu München auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professors Dr. Groth ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, diesem meinem verehrten Lehrer für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse den wärmsten Dank auszusprechen. Insbesondere schulde ich hohen Dank dem Herrn Professor Dr. Muthmann für seine jederzeit gerne und mit der grössten Bereitwilligkeit erteilten Ratschläge. Auch meinen übrigen sehr verehrten Lehrern sei an dieser Stelle für ihr jederzeit grosses Wohlwollen mein wärmster Dank ausgesprochen.

Einleitung.

Unter den vielen wichtigen Resultaten, welche die klassischen Untersuchungen von Wittard Gibbs über die Thermodynamik zu Tage gefördert haben, ist eines der interessantesten und für den experimentierenden Chemiker wertvollsten die nach ihm benannte Phasenregel. Dieselbe setzt uns in den Stand, die Gleichgewichtsbedingungen zwischen den verschiedenen Phasen eines heterogenen Komplexes mit grosser Sicherheit aufzufinden, indem sie darlegt, in wieweit die Existenzfähigkeit der Phasen Funktion von Temperatur und Druck ist. Unter Phase versteht man bekanntlich einen Teil des Komplexes, welcher auf mechanischem Wege entfernt werden kann. Unter einem heterogenen Komplexe versteht man eine Gesamtheit von Körpern, welche Thermodynamisch in gesetzmässiger Beziehung zu einander stehen.

Einer der einfachsten Komplexe ist z. B. eine Flüssigkeit in Berührung mit ihrem Dampf oder in Berührung mit dem entsprechenden festen Körper, also z. B. Wasser mit Dampf und Wasser mit Eis. Ein solcher Komplex ist charakterisiert durch Druck und Temperatur. Jeder Temperatur entspricht eine andere Tension des Wasserdampfes und umgekehrt, sowie jedem verschiedenen Drucke ein verschiedener Schmelzpunkt des in Berührung mit flüssigem Wasser befindlichen Eises. In beiden Fällen haben wir einen Stoff Wasser in zwei Phasen, Wasser und Dampf respektive Wasser und Eis; und die Phasenregel besagt, dass in diesem Falle unendlich viele Gleichgewichtsbedingungen vorhanden sind und zwar in der Weise, dass jeder Temperatur ein bestimmter Druck entspricht und umgekehrt.

Sind drei Phasen vorhanden, so ist Gleichgewicht nur bei einer bestimmten Temperatur und einem Druck vorhanden, nämlich bei 0^0 und 4,5 mm Druck. Nur bei dieser bestimmten Temperatur und diesem bestimmten Druck können flüssiges Wasser, Eis und Wasserdampf neben einander existieren.

Im allgemeinen besagt die Phasenregel, dass Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck vorhanden ist, wenn n Stoffe in (n + 2) Phasen vorhanden sind. Liegen (n + 1) Phasen vor, so ist Gleichgewicht bei unendlich vielen Temperaturen und unendlich vielen Drucken möglich, während bei Gegenwart von n Phasen das Gleichgewicht ein unvollständiges ist. Man kann diese Regel nun auch anwenden auf Systeme, bestehend aus einer beliebigen Anzahl von Stoffen, wobei weiter nichts vorausgesetzt ist, als dass die Phasen thermodynamisch zu einander in Beziehung stehen. Dies ist z. B. der Fall bei einer Salzlösung, festem Salz und Wasserdampf. In diesem Falle ist die Zahl der Stoffe zwei, diejenige der Phasen drei. Wir haben also hier wieder den Fall vollständigen Gleichgewichtes bei allen Temperaturen derart, dass jeder Temperatur ein bestimmter Druck entspricht. Gesättigte Kochsalzlösung in Berührung mit festem Kochsalz zeigt bei bestimmter Temperatur, z. B. bei 0°, eine ganz bestimmte Zusammensetzung und eine bestimmte Tension. Erhöht man die Temperatur, so ändert sich die Zusammensetzung der Lösung und damit auch die Tension derselben. Dies war längst bekannt, und für die besprochenen Fälle kann die Phasenregel gewissermassen nur als Schema dienen, um bekannte Thatsachen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen.

Anders ist es mit Systemen, die aus mehr als zwei Stoffen bestehen. Hier herrschte über die Löslichkeits- und Tensionsverhältnisse bis vor kurzem grosse Unklarheit, und es ist die Phasenregel, die es möglich gemacht hat, in diese Verhältnisse die nötige Klarheit zu bringen. Beispiele bieten die von Roozeboom ausgeführten Untersuchungen über die Hydrate des Chlors, Broms, der Salzsäure, der Bromwasserstoffsäure und der schwefeligen Säure, ferner die in J. H. van't Hoffs Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Jod und Chlor, sowie zwischen Doppelsalzen, ihren Komponenten und der gesättigten wässerigen Lösung. Die Löslichkeit von Doppelsalzen, über die bisher fast völlige Unklarheit herrschte, ist an der Hand der Phasenregel an zahlreichen Beispielen festgestellt worden. Erst nachdem man klar erkannt hatte, dass beispielsweise Kalium-Magnesiumsulfat in Berührung mit Lösung kein vollständiges Gleichgewicht darstellt — es sind ja drei Stoffe, nämlich Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat und Wasser in nur drei Phasen, nämlich Doppelsalz, Lösung und Wasserdampf vorhanden —, gelang es, die sogenannten Löslichkeitsanomalien derartiger Körper aufzuklären. In dem eben besprochenen Falle ist die Gegenwart einer

vierten Phase, z. B. Eis, Kaliumsulfat oder krystallisiertes Magnesiumsulfat notwendig, um ein vollständiges Gleichgewicht zu erhalten.

Einen eigentümlichen Fall fester Phasen bilden die sogenannten Mischkrystalle isomorpher Körper, die man nicht mit Unrecht als feste Lösungen bezeichnet hat, weil sie mit Lösungen das gemein haben, dass das Verhältnis der beiden Körper meist in weiten Grenzen variiert werden kann und dass jede derartige homogene feste Mischung thermodynamisch vollkommen charakterisiert ist, genau so wie eine Lösung von bestimmter Konzentration. Während wir bei Salzen bloss eine Phase haben, die in bezug auf die Zusammensetzung variabel ist, nämlich die Lösung — die festen Körper und der Dampf ändern ihre Zusammensetzung bekanntlich nicht —, haben wir bei Mischkrystallen zwei veränderliche Phasen, nämlich festen Körper und Lösung. Es wird dadurch dieser Fall ein weit komplizierterer als die zuerst besprochenen, da mit jeder Veränderung in der Zusammensetzung der Lösung auch eine Veränderung in der Zusammensetzung der Mischkrystalle naturgemäss verknüpft sein muss. Nehmen wir eine bestimmte Temperatur an, so ist die Zahl der Gleichgewichtsfälle im Falle eines Doppelsalzes eine beschränkte. Bei Kalium-Magnesiumsulfat können wir als Bodenkörper Doppelsalz und Eis, Doppelsalz und K^2SO^4, Doppelsalz und $MgSO^4$, ferner KJO^4 und $MgSO^4$, sowie jedes der Einzelsalze und Eis haben. Es kommen also hier, wenn wir von verschiedenen Hydraten und Modifikationen absehen, sechs Fälle in Betracht.

Anders bei zwei Salzen, die zu isomorphen Mischungen zusammentreten. Hier haben wir für eine bestimmte Temperatur unendlich viele Gleichgewichtsfälle, und dadurch wird naturgemäss die Bestimmung der Löslichkeit isomorpher Salzpaare sehr kompliziert. Eine Frage, die nicht ohne weiteres feststeht, ist die, ob bei konstanter Temperatur und bei konstantem Druck einer bestimmten Zusammensetzung der Mischkrystalle eine bestimmte Zusammensetzung der Lösung entspricht. Ueber diese Frage sind mehrere theoretische Untersuchungen erschienen; zuerst hat sich Duham über dieselbe geäussert, und es kam derselbe zu dem Schluss, dass die Zusammensetzung der Lösung nicht als Funktion der Zusammensetzung der Mischkrystalle zu betrachten sei. Duham schloss dies daraus, dass isomorphe Körper thermodynamisch gleich oder doch wenigstens ausserordentlich ähnlich seien, dass sie also in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften, wie spezifische Wärme, Lösungswärme, osmotischen Druck molekularprozentisch gleich zusammengesetzter Lösungen und Molekularvolumen grosse Uebereinstimmung zeigten. Wäre dies richtig, so wäre auch der Schluss

Duhams gerechtfertigt und die Zusammensetzung von Mischkrystallen wäre nicht eine Funktion der Zusammensetzung der Lösung. Nun haben aber die zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre über die thermodynamischen und Volumenverhältnisse der Salze gezeigt, dass eine solche Uebereinstimmung in der That nicht existiert. Damit fällt auch die Behauptung Duhams, und Roozeboom hat theoretisch nachgewiesen, dass die Zusammensetzung einer Lösung von Mischkrystallen eine Funktion ist der Zusammensetzung der Mischkrystalle selbst. Dies gilt natürlich nur für eine bestimmte Temperatur und für einen bestimmten Druck. Aendert sich die Temperatur, so ändert sich natürlich auch jenes Verhältnis zwischen der Zusammensetzung der Mischkrystalle und der Zusammensetzung der Lösung. Nehmen wir also an, dass auf 100 Moleküle Wasser c^1 Moleküle des einen und c^2 Moleküle des anderen Salzes kommen, bezeichnen wir ferner die molekularprozentische Zusammensetzung der Mischkrystalle mit x, so erhalten wir die Relation:

$$x = F(c^1, c^2, t, p).$$

Da wir nun Temperatur und Druck als konstant annehmen, so kommen dieselben hier nicht in Betracht und wir erhalten die Zusammensetzung der Mischkrystalle als eine Funktion der Zusammensetzung der Lösung. Daraus folgt, dass, unter den angegebenen Bedingungen gleichen Druckes und gleicher Temperatur, einer bestimmten Lösung immer Mischkrystalle einer bestimmten Zusammensetzung entsprechen müssen, vorausgesetzt, dass diese Mischkrystalle nur eine Phase bilden.

Anders wird das Verhältnis, wenn verschiedene Arten von Mischkrystallen sich ausscheiden, was für gewisse Lösungen dann der Fall sein wird, wenn die beiden Körper nicht in allen Verhältnissen zu Mischkrystallen zusammentreten. Haben sich aus einer Mischlösung zwei solche Arten von Mischkrystallen abgeschieden, die einzeln für sich bezüglich der Zusammensetzung natürlich die Grenze der Mischfähigkeit repräsentieren, so ist die Zusammensetzung der Lösung eine bestimmte, die Bauschanalyse der Mischkrystalle dagegen wird innerhalb gewisser Grenzen wechselnde Resultate geben, während jede der beiden Arten natürlich eine konstante Zusammensetzung besitzt. Es folgt dies unmittelbar aus der Phasenregel. Wir haben drei Stoffe — Lösungsmittel und die beiden Salze — in vier Phasen, nämlich die beiden Arten von Mischkrystallen, Lösung und Dampf, infolgedessen ein vollständiges Gleichgewicht: Tension, osmotischer Druck und Zusammensetzung der Einzelphasen ändern sich nur noch mit Druck und Temperatur, während unvollständiges Gleichgewicht herrscht,

wenn nur eine Art von Mischkrystallen, also drei Stoffe und drei Phasen vorhanden sind.

Aus den entwickelten Verhältnissen geht nun hervor, dass die Löslichkeitsbestimmung von Mischkrystallen ein bequemes Mittel darbietet, um eine für die Krystallographie eminent wichtige Frage zu lösen, nämlich die Grenze der Mischfähigkeit isomorpher Körper festzustellen. Dass manche Körper in allen Verhältnissen, manche wiederum nur in beschränkten Grenzen zu Mischkrystallen zusammentreten können, war ja längst bekannt, aber bis zu welchem Masse das letztere der Fall ist, darüber war man sich bis vor kurzem bei keinem einzigen Salzpaare klar. Man hat geglaubt, dass viele Körper mit Vorliebe solche Mischkrystalle bilden, die bezüglich ihrer Zusammensetzung ein rationales Verhältnis der Komponenten aufweisen. Es wurde diese Behauptung von Fock vertreten und auf dieselbe hin eine Theorie der Mischkrystalle gebildet, dahin lautend, dass Mischkrystalle entstehen durch gegenseitige Vertretung der abweichenden Atome im physikalischen Molekül. Die Richtigkeit oder Unrichtigkeit dieser Annahme kann an der Hand der Gibbs'schen Phasenregel leicht erkannt werden. Existiert in der That bei isomorphen Körpern eine Tendenz zur Bildung derartiger Mischkrystalle, so muss die Zusammensetzung derselben sich leicht ergeben aus dem Verlauf der Löslichkeitskurve.

Es ist nun der Zweck dieser Arbeit, an einer Anzahl wichtiger isomorpher Substanzen festzustellen, ob die Aenderung der Zusammensetzung der Mischkrystalle eine kontinuierliche ist und wenn dies, wie vorauszusehen, der Fall war, die Grenze der Mischfähigkeit festzustellen, um daraus Schlüsse zu ziehen auf das Verhalten der Mischungen beim Umkrystallisieren und eventuell auf den Aufbau der Mischkrystalle, respektive auf die Krystallstruktur dieser Körper.

Die wenigen Beispiele, die bisher vorlagen, genügen nicht, um derartige Schlüsse zu ziehen. Im Ganzen sind es vier Salzpaare, die bisher untersucht worden sind. Roozeboom bestimmte die Löslichkeit des Kaliumchlorat und Thalliumchlorat und es ergab sich, dass die Krystalle des $TlClO^3$ bis zu 36,30 % $KClO^3$, die $KClO^3$-Krystalle dagegen nur bis zu 2,7 % $TlClO^3$ aufnehmen können; zwischen diesen beiden Grenzen sind Mischkrystalle der beiden Salze nicht möglich. Ausserdem verdanken wir Fock[1]) die Untersuchung zweier Salzpaare, nämlich des Kaliumkupferchlorids und Ammonium-

1) Zeitschr. für physikal. Chemie 1893, 12, 657.

kupferchlorids, sowie des Kalium- und Ammoniumsulfats. Während die beiden letzteren Salze, wie es scheint, sich in allen Verhältnissen mischen, ist dieses bei den ersteren nicht der Fall; Mischkrystalle sind nicht mehr möglich, wenn der Gehalt an Kaliumsalz höher als 27,77 %, niedriger als 54,87 % ist. Ein viertes Salzpaar wurde untersucht von W. Muthmann,[1]) und zwar Monokaliumphosphat und Monokaliumarseniat, welche Untersuchung eine Mischfähigkeit in jedem Verhältnisse ergab.

Die genannten Beispiele wurden nun um drei weitere vermehrt und enthält die folgende Untersuchung die experimentellen Einzelheiten der Arbeit. Im allgemeinen hat sich herausgestellt, dass, soweit überhaupt Mischkrystalle möglich sind, die Mischungsreihe eine durchaus kontinuierliche ist. Es ist also zweifellos festgestellt, dass von einer Neigung isomorpher Substanzen, in molekularen Proportionen zu Mischkrystallen zusammenzutreten, nicht wohl die Rede sein kann. Infolgedessen hat es auch keinen Sinn mehr, wie dies früher geschah, die Zusammensetzung von Mischkrystallen nach Molekülen anzugeben. Wenn z. B. Rammelsberg[2]) schreibt, dass die von ihm untersuchten Mischkrystalle von Kupfervitriol und Eisenvitriol in dem Molekularverhältnis $1:2$, $1:1^1/_2$, $1:1$, $1^2/_3:1$, $1^1/_4:1$ zusammentreten, so ist dies auf Grund der vorliegenden Untersuchungen über Mischkrystalle als unrichtig zu verwerfen. Die Reihe ist vielmehr eine durchaus kontinuierliche, und insofern passt die Bezeichnung für Mischkrystalle, die in neuerer Zeit öfters angewandt wird, nämlich „feste Lösungen“, sehr gut, und es fallen damit auch alle Schlüsse weg, welche man gezogen hat aus der vermeintlichen Eigenschaft isomorpher Körper, im Verhältnis der Molekulargewichte zu Mischkrystallen zusammen zu treten.

Die unten zu beschreibenden Untersuchungen haben auch gezeigt, dass die Erwartungen, es würden sich die Grenzen der Mischfähigkeit zweier Körper durch Bestimmung der Löslichkeit der Mischkrystalle leicht und sicher feststellen lassen, sich vollauf bestätigen und es haben dieselben theoretisch wichtige Resultate geliefert. Namentlich sind solche zu verzeichnen bezüglich des Verhaltens von $KMnO^4$ gegen $KClO^4$ einerseits und gegen $RbMnO^4$ andererseits. Mit der ersten Substanz tritt das Kaliumpermanganat in allen Verhältnissen zu Mischkrystallen zusammen, mit Rubidiumpermanganat

1) Groth, Zeitschr. für Krystallogr., XXIII. Bd., 4./5. Heft.
2) Rammelsberg, Handbuch der krystallogr. Chemie 1855, S. 109.

dagegen nur in sehr beschränktem Verhältnis. Die Krystallbausteine sind im ersteren Falle eben viel ähnlicher als im letzteren, und die Mischfähigkeit gibt gewissermassen den Grad der Isomorphie an. Isomorphie beruht auf nichts als auf der Aehnlichkeit der physikalischen Moleküle, und je grösser diese Aehnlichkeit ist, um so grösser ist auch die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden. Es ist dies ein Umstand, der bisher nur wenig beachtet worden ist und der meines Erachtens nach eine grosse Bedeutung für die chemische Krystallographie hat. Auch der am Schlusse der Arbeit erwähnte Umstand, dass Substanzen von grossem Molekularvolumen verhältnismässig bedeutende Mengen isomorpher Substanzen von kleinem Molekularvolumen in isomorpher Mischung aufnehmen können, während umgekehrt der Körper mit kleinem Molekularvolumen nur sehr geringe Mengen der anderen isomorphen Substanz mit grösserem Molekularvolumen einzuschliessen vermag, war bis jetzt noch nicht bekannt und kann als wichtiges Ergebnis der vorliegenden Arbeit bezeichnet werden. Das Verhalten der Mischlösungen beim Umkrystallisieren werde ich unten bei den Einzeluntersuchungen näher erläutern.

Ich gehe nun zur Beschreibung der Experimentaluntersuchungen über.

I.

Kaliumpermanganat und Kaliumperchlorat.

Ueber Mischkrystalle aus übermangansaurem und überchlorsaurem Kalium liegen bereits einige ältere Arbeiten vor, welche sich jedoch vorwiegend auf deren geometrische Untersuchung beziehen, d. h. den Einfluss, den das Hinzufügen des einen oder anderen Bestandteiles auf die Krystallwinkel ausübt. Wöhler[1]) gibt an, dass diese beiden isomorphen Salze zusammenkrystallisieren und dass man schon durch eine sehr geringe Beimengung des ersteren schön purpurrot gefärbte Krystalle erhalte. Später hat Rammelsberg[2]) Mischkrystalle dargestellt durch Krystallisierenlassen einer Lösung von 1 Mol. $KClO^4$ und 2 Mol. $KMnO^4$. P. Groth nahm sodann später (1868) diese Arbeiten wieder auf und erweiterte sie noch durch Hineinziehen von übermangansaurem und überchlorsaurem Ammonium. Alle diese Untersuchungen beziehen sich aber, wie gesagt, nur auf die geometrischen Eigenschaften dieser Mischkrystalle (Krystallwinkel), während über die Löslichkeit derselben noch keine Arbeiten vorliegen.

Kaliumperchlorat und das Permangat krystallisieren beide im rhombischen Krystallsystem und zeigen ein sehr ähnliches Axenverhältnis:

$KClO^4$ $a : b : c = 0{,}7817 : 1 : 0{,}6396$ (Groth)
$KMnO^4$ $a : b : c = 0{,}7974 : 1 : 0{,}6492$ (Groth).

Die Isomorphie dieser beiden Salze ist bereits von Mitscherlich entdeckt worden. —

Es war eine sehr mühevolle Arbeit, den Verlauf der Löslichkeitskurve dieses Salzpaares festzustellen. Nicht weniger als vierundzwanzig verschiedene Fälle mussten untersucht werden, um zu einem sicheren Resultate zu gelangen.

---

1) Poggend. Annal. Bd. 27 S. 627.
2) Poggend. Annal. Bd. 128 S. 169.

Ich lasse hier eine kurze Beschreibung der Art und Weise meines Verfahrens folgen. Zuerst wurden 5 Mischlösungen hergestellt und zwar wurden gelöst in je 100 ccm Wasser:

1. 2,0 g $KClO^4$ und 0,5 g $KMnO^4$
2. 2,0 „ „ „ 1,0 „ „
3. 2,0 „ „ „ 1,5 „ „
4. 2,0 „ „ „ 2,0 „ „
5. 2,0 „ „ „ 2,5 „ „

Zur Verwendung kamen möglichst frisches, unzersetztes Kaliumpermanganat und mehrfach umkrystallisiertes Kaliumperchlorat. Mit Rücksicht auf die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Komponenten in Wasser konnte erwartet werden, aus obigen Mischungen eine zur Analyse genügende Menge Mischkrystalle zu gewinnen. Nachdem die Lösung der Salze in Erlemeyerkölbchen auf dem Wasserbade bewirkt war, wurden die so erhaltenen Lösungen unter heftigem Umschütteln schnell auf Kellertemperatur, die in diesem Falle ungefähr sieben Grad betrug, abgekühlt und unter mehrmaligem täglichem Umschütteln, um die Einstellung des Gleichgewichtes zu beschleunigen, zehn bis vierzehn Tage bei dieser konstanten Temperatur im Keller stehen gelassen. Der Hals der Kölbchen wurde lose mit Baumwolle verstopft, um ein Hineinfallen von Staub und damit verbundene Zersetzung des Kaliumpermanganates zu verhindern. Sodann wurde zur Untersuchung der ausgeschiedenen Mischkrystalle und der darüber stehenden Mischlösungen geschritten in der Art und Weise, wie ich es weiter unten an einem speziellen Beispiele näher erläutern werde. Aus der Untersuchung dieser fünf Mischungsverhältnisse resultierten vorerst die Punkte 2, 3, 7, 8 und 9 unserer Kurve 1, und es zeigte sich die Notwendigkeit, sowohl zwischen 3 und 7 gelegene Punkte noch zu bekommen, als auch solche, die über 9 hinauslagen. Dementsprechende Lösungen wurden nun in gleicher Weise, wie oben angeführt, hergestellt. So resultierten z. B. die Punkte 14 und 18 aus Mischungen, die auf 100 ccm Wasser enthielten:

1,0 g $KClO^4$ und 6,0 g $KMnO^4$
0,2 „ „ „ 9,8 „ „

Die Salze wurden mit einiger Genauigkeit auf einer kleinen Handwage abgewogen. Die Mischung, aus welcher Punkt 18 resultierte, war zugleich die, welche auf das meiste Permanganat das wenigste Perchlorat enthielt. Da in einem Liter gesättigter Perchloratlösung bei 6,2° 8,855 g festes Perchlorat enthalten sind, so enthielt die

Lösung von diesem Körper also bedeutend weniger, als eine gesättigte reine Perchloratlösung enthält.

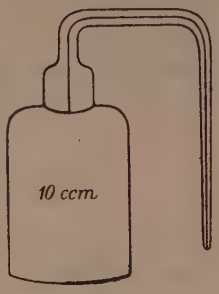
In dieser Weise wurde mit der Variation der Mischungen fortgefahren, und wo sich irgendwie eine etwas grössere Lücke in der Reihenfolge der Punkte zeigte, da wurde eine dementsprechende Zusammensetzung der Lösung durch Hinzufügen des einen oder anderen Bestandteiles gewählt, was sich ja leicht durch ungefähre Berechnung ermitteln liess. Nur durch solch zahlreiche Untersuchungen war es möglich, den Verlauf der Löslichkeitskurve der Mischkrystalle so genau und zweifellos festzustellen, wie es die beigegebene Figur zeigt.

Wegen der Kompliziertheiten der Arbeiten und der nicht ganz einfachen Berechnung sei es mir gestattet, auf dieselben hier etwas näher einzugehen. Es wurden bestimmt:

1. das spezifische Gewicht der über den Mischkrystallen stehenden Flüssigkeit;
2. der Gehalt der Mischflüssigkeit an fester Substanz;
3. der Gehalt der Mischflüssigkeit an den einzelnen Bestandteilen durch Titration einer abgewogenen Menge des Trockenrückstandes mit Natriumthiosulfatlösung;
4. die Zusammensetzung der Mischkrystalle auf dieselbe Weise.

Da die Arbeiten teils im Keller bei 7°, teils im Laboratorium bei 14° ausgeführt wurden, musste im Interesse möglichster Genauigkeit auch das Gewicht der in Betracht kommenden Platingefässe unter diesen verschiedenen Bedingungen Berücksichtigung finden. Einmal wurde die Platinschale im Keller bei ungefähr 7° mit flüssigem Inhalt gewogen, das anderemal aus dem Exsikkator heraus mit bei 100° getrocknetem Inhalt, und die Verschiedenheit des Gewichtes einer Platinschale, die im Keller gestanden und dasjenige derselben Schale, nachdem sie im Exsikkator gestanden hat, ist thatsächlich ziemlich bedeutend, so dass ich glaubte, diesen Umstand berücksichtigen zu müssen. In dem angeführten Beispiele waren die beiden diesbezüglichen Gewichte 30,8110 (im Keller) und 30,8100 (oben). Das spezifische Gewicht der Mischlösungen musste natürlich ebenfalls bei der Temperatur bestimmt werden, bei welcher sich Gleichgewicht eingestellt hatte, also im Keller. Zu meinen Bestimmungen des spezifischen Gewichtes benutzte ich ein Pyknometer derart, wie es sich in letzter Zeit, seiner praktischen Verwendbarkeit und einfachen Handhabung wegen, auch zur Bestimmung des spezi-

fischen Gewichtes fester Körper eingebürgert hat. Dasselbe fasste ungefähr 10 ccm, und sein Volumen war ein- für allemal festgestellt, so dass sich also durch einfache Berechnung unter Berücksichtigung des Ausdehnungskoeffizienten des Glases, das Volumen desselben für jede andere Temperatur berechnen liess. Die spezifischen Gewichte wurden durch Anbringen der entsprechenden Korrektion auf den luftleeren Raum bezogen. Der sehr gut eingeschliffene Stopfen des Pyknometers setzt sich fort in eine zweimal rechtwinkelig umgebogene, möglichst enge Kapillare. Das Pyknometer wurde, um es auf Kellertemperatur abzukühlen, eine Stunde vor Beginn der Arbeiten in den Keller gebracht und nach Verlauf dieser Zeit zuerst leer gewogen. Alle Gegenstände hatten die gleiche Temperatur wie die zu untersuchenden Lösungen. Nun wurde das Pyknometer mit einer Pipette vollständig gefüllt, der Stopfen unter Vermeidung der Bildung von Luftblasen aufgesetzt, abgespült, mit der Vorsicht, dasselbe durch die Hand nicht zu erwärmen, schnell und sorgfältig abgetrocknet und sodann gewogen.



Gleichzeitig mit dem Pyknometer war auch eine Platinschale in den Keller gebracht worden und ihr Gewicht festgestellt. Der Inhalt des Pyknometers wurde nun bis auf die wenigen, den Glaswandungen anhaftenden Tropfen, in die Schale gegeben und diese mit flüssigem Inhalt gewogen. Auch hierbei wurde die Korrektion für den luftleeren Raum angebracht. Die nun hier folgenden Zahlen und die Berechnung beziehen sich auf Punkt 9 unserer Löslichkeitskurve.

Pyknometer und Lösung	20,9340	$t = 7^0$ C.
„ leer	10,7552	
Lösung	10,1788	
Korrektion für den luftleeren Raum	106	
	10,1894	
Volumen des Pyknometers bei 7°	10,0107	
Also spezif. Gew. (D) der Lösung	$\frac{10,1894}{10,0107}$	= 1,0178
Platinschale und Mischlösung	40,8320	
„ leer	30,8110	
Lösung	10,0210	
Korrektion für den luftleeren Raum	106	
	10,0316	

Nach der Proportion 10,1894 : 10,0107 = 10,0316 : x berechnet sich das Volumen der in die Platinschale gegebenen Mischlösung auf 9,8557 ccm. Nun wurde der Inhalt der so im Keller gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, bei 100° getrocknet und gewogen.

Platinschale und Trockenrückstand	31,0689
„ leer	30,8100
Trockenrückstand	0,2589.

In 9,8557 ccm sind also enthalten 0,2589 g Substanz, also im Liter 26,269 g. Trotz des vorsichtigsten Trocknens, und wie sehr man auch darauf achten mag, die Temperatur nicht über 100° zu steigern, stets findet eine geringe Zersetzung des Permanganates unter Abscheidung von Braunstein statt, welcher der Platinschale als schwacher brauner Ueberzug anhaftet. Es schien mir für die Zuverlässigkeit meiner Resultate von Wichtigkeit zu sein, zu untersuchen, ob diese Zersetzung des Permanganates irgendwie von Belang sei. Zu diesem Zwecke wurden zwei Kontrollversuche angestellt mit demselben Permanganat, welches zur Herstellung der Mischkrystalle Anwendung fand. Es wurden abgewogen 0,3600 g und 0,2919 g Kaliumpermanganat, in je einer Platinschale in 10 ccm Wasser gelöst, unter gleichen Bedingungen wie die Mischlösungen auf dem Wasserbade eingedampft und bei 100° im Trockenkasten eine Stunde lang stehen gelassen. Nun wurde wieder in Wasser aufgenommen, mit 20 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) und 2 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und mit Thiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod titriert. Es wurden gebraucht 77,7 ccm und 63,3 ccm Thiosulfatlösung, entsprechend 0,3561 und 0,2901 g $KMnO^4$. Im Mittel wurden also 99,15 % wiedergefunden, ein Resultat, welche noch besser wird, wenn man die geringe Menge des der Platinschale anhaftenden Braunsteins mit ein wenig Salzsäure noch in die Jodkaliumlösung hineinspült. Diese geringe Zersetzung konnte also vernachlässigt werden, da sie für den vorliegenden Zweck einen merklichen Einfluss auf die Genauigkeit nicht hat.

Obige 0,2589 g Trockenrückstand erforderten bei der Titration 69,7 ccm Thiosulfatlösung, entsprechend 0,21106 g $KMnO^4$.[1]) Demnach enthält

---

1) 1 ccm Thiosulfatlösung entsprach 0,0030281 g $KMno^4$. Auf die genaue Einstellung der Thiosulfatlösung wurde natürlich die grösste Genauigkeit verwandt und der Titer derselben sehr oft kontrolliert.

ein Liter Lösung	21,475 g	$KMnO^4$
und	4,854 g	$KClO^4$
	26,269 g	Gesammtsubstanz.

Durch Division mit den entsprechenden Molekulargewichten findet man die Anzahl der im Liter enthaltenen Milligramm-Moleküle, nämlich

135,34	Milligr.-Mol.	$KMnO^4$	$[c^2]$
35,03	„ „	$KClO^4$	$[c^1]$
170,37		$c^1 + c^2$.	

Hieraus ergeben sich die Mol.-% $KMnO^4$ in der gelösten Substanz nach der Gleichung

$$y = \frac{100\ c^2}{c^1 + c^2} = 79{,}442.\ ^1)$$

Nachdem die Lösung nun von den ausgeschiedenen Mischkrystallen abgegossen war, wurden dieselben einmal mit Wasser derselben Temperatur schnell abgespült, zuerst auf Thontellern, und dann im Exsikkator getrocknet. Um festzustellen, ob die Krystalle beträchtliche Mutterlaugeneinschlüsse enthielten, wurden Proben derselben, nachdem sie gut lufttrocken geworden und zwischen Fliesspapier noch gepresst waren, im Trockenschranke längere Zeit auf 95—100° erhitzt. Der Gewichtsverlust war stets äusserst gering und die Einschlüsse von Mutterlauge daher minimal. Dann wurden die Mischkrystalle genau so wie der Trockenrückstand analysiert. Abgewogen wurden im vorliegenden Beispiele 0,2541 g Mischkrystalle, verbraucht zur Titration des ausgeschiedenen Jod 28,4 ccm Thiosulfatlösung, entsprechend 0,085998 g $KMnO^4$.

Demnach enthielten die Mischkrystalle:

33,844	Gew.-%	$KMnO^4$	= 30,944	Mol.-%	$KMnN^4$ und
66,156	„	$KClO^4$	= 69,056	„	$KClO^4$
			x = 30,944.		

Die Resultate der Untersuchung enthält Tabelle 1. In Figur 1 (Seite 20) ist eine graphische Darstellung der Zusammensetzung der Lösungen als Funktion der Zusammensetzung der Mischkrystalle gegeben. Als Ordinaten sind die Molekularprozente Permanganat in der Lösung [y], als Abszissen der Molekularprozentgehalt an $KMnO^4$

1) c^2 bezeichnet durchweg die Milligramm-Moleküle des leichter löslichen Bestandteiles.

in den Mischkrystallen eingetragen [x]. Die Kurve nimmt, wie man sieht, einen eigentümlichen Verlauf. Im Anfang steigt dieselbe rasch an; grossen Differenzen in der Zusammensetzung der Lösung entsprechen kleine Unterschiede in der Zusammensetzung der Mischkrystalle, welche letztere sehr viel Perchlorat enthalten. Mit einer 65 Mol.-% $KClO^4$ enthaltenden Lösung sind z. B. Mischkrystalle mit ungefähr 97 Mol.-% $KClO^4$ im Gleichgewicht; verringert sich der Gehalt der Lösung auf 45 % $KClO^4$, also um $^1/_3$, so vermindert sich der Gehalt in den Krystallen um nur 3 %. Dann biegt die Kurve um und verläuft eine Strecke lang sanft ansteigend, nahezu horizontal. In diesem Teile der Kurve entsprechen kleinen Differenzen der y-Werte grosse Unterschiede der x-Werte; die Zusammensetzung der Lösung braucht sich nur wenig zu ändern, um eine sehr grosse Aenderung in der Zusammensetzung der Mischkrystalle hervorzurufen. Versucht man durch langsames Verdampfen einer diesem Teile der Kurve angehörigen kalt gesättigten Lösung Mischkrystalle herzustellen, so werden dieselben im Innern einen viel grösseren Gehalt an Kaliumperchlorat haben, als in den äusseren Schichten. Wenn der Gehalt der Lösung an Permanganat etwa 88 % erreicht hat, so kommen wir an einen Punkt, an welchem die Löslichkeitskurve die durch das Quadrat gezogene Diagonale schneidet. Aus den Entwickelungen von Roozeboom (a. a. O.) geht hervor, das die Mischlösung an diesem Punkte das Maximum des osmotischen Druckes erreicht hat; es ist an diesem Punkte die Zusammensetzung der gelösten Substanz gleich geworden der Zusammensetzung der Mischkrystalle. Eine Lösung unserer beiden Salze, die auf 88 Mol.-% $KMnO^4$ 12 Mol.-% $KClO^4$ enthält, verändert bei der Auscheidung von Krystallen ihre Zusammensetzung nicht; ein Gemisch der beiden Salze, das sie im obigen Verhältnisse enthält, kann durch Umkrystallisieren nicht zerlegt werden; die Lösung verhält sich wie die Lösung eines einfachen Körpers. Wächst der Gehalt der Lösung an $KMnO^4$ über 88 %

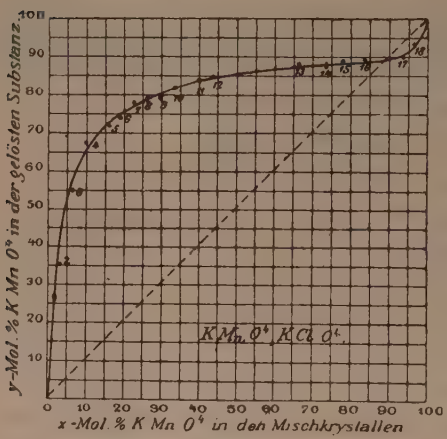


Fig. 1.

Tabelle I.

Nummer des Versuches	Spez Gew. der Lösung	Ein Liter Lösung enthält: Gramm $KMnO^4$	Gramm $KClO^4$	Milligramm-Moleküle $[c^2]$ $KMnO^4$	Milligramm-Moleküle $[c^1]$ $KClO^4$	$c^1 + c^2$	$y = 100\ \frac{c^2}{c^1 + c^2}$	Die Mischkrystalle enthalten: Gewichtsprozente $KMnO^4$	Gewichtsprozente $KClO^4$	Molekularprozente $KMnO^4$ $[x]$	Molekularprozente $KClO^4$
1	1,0055	—	8,8550	—	63,91	63,91	0	—	100	—	100
2	1,0079	4,6479	7,5501	29,37	54,48	83,85	35,032	3,227	96,773	2,838	97,162
3	1,0102	8,8942	6,3998	56,21	46,18	102,39	54,900	6,644	93,356	5,868	94,132
4	1,0111	10,716	5,924	67,73	42,75	110,47	67,408	11,011	88,898	9,778	90,222
*	1,0121	12,506	5,486	79,04	39,58	118,63	66,631	12,175	87,825	10,808	89,192
5	1,0142	15,792	5,353	99,81	38,63	138,43	72,098	17,822	82,178	15,962	84,038
6	1,0148	17,111	5,259	108,14	37,95	146,09	74,024	18.453	81,547	19,276	80,724
7	1,0163	19,341	4,766	122,24	34,39	156,63	78,041	26,030	73,970	23,560	76,439
*	1,0163	18,862	5,392	119,21	38,91	158,12	75,391	23,080	76,920	24,276	75,724
8	1,0167	20,265	4,680	128,08	33,77	161,85	79,134	29,050	70,950	26,396	73,604
9	1,0178	21,415	4,854	135,34	35,03	170,37	79,442	33,844	66,156	30,944	69,056
10	1,0185	22,858	4,189	144,46	33,14	177,60	81,342	37,361	62,639	34,315	65,685
11	1,0201	25,185	4,317	159,17	31,15	190,32	83,634	43,342	56,658	40,120	59,879
12	1,0208	26,551	4,092	167,81	29,53	197,34	85,054	47,713	52,287	44,422	55,578
*	1,0215	28,422	3,348	179,62	24,16	203,78	88,146	67,669	32,331	64,705	35,295
13	1,0220	28,969	3,491	183,09	25,19	208,28	87,905	70,177	29,823	67,331	32,669
14	1,0236	30,900	3,808	195,29	27,47	222,76	87,667	70,175	22,825	74,757	25,243
15	1,0238	31,406	3,307	198,49	23,86	222,35	89,268	78,293	21,707	75,957	24,043
*	1,0235	31,301	2,797	197,82	20,16	217,98	90,753	80,139	19,861	77,946	22,054
16	1,0240	31,891	2,948	201,55	21,27	222,82	90,456	86,128	13,872	84,469	15,513
*	1,0244	31,724	3,582	200,50	25,85	226,35	88,597	86,835	13,147	85,266	14,734
17	1,0266	36,985	3,917	233,75	28,26	262,01	89,214	95,036	4,964	94,372	5,628
18	1,0283	40,844	1,971	258,14	14,22	272,36	94,779	96,903	3,097	96,480	3,520
19	1,0271	41,814	—	264,27	—	264,22	100,000	100,000	0,000	100,000	0,000

Die mit * bezeichneten Reihen wurden durch Versuche erhalten, bei denen die Temperatur ungefähr 9^0—11^0 betrug, also ungefähr 2^0—4^0 höher war, als bei den anderen Versuchen. Bei der Feststellung der Kurve in Figur 1 sind diese Versuche nicht mit berücksichtigt worden.

hinaus, so wird, wie aus der Kurve ersichtlich, $y < x$. Auf diesem letzteren, kleineren Teile der Kurve wird sich beim Umkrystallisieren der ausgeschiedene Teil der Substanz nach dem reinen $KMnO^4$, die Lösung nach dem Schnittpunkt der Kurve mit der Diagonale hinbewegen, um, wenn sie an diesem Punkte angelangt ist, ihre Zusammensetzung nicht mehr zu ändern.

Auffallend ist es, dass diese beiden Salze trotz ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit in allen Verhältnissen zu Mischkrystallen zusammentreten können. Der Grund dafür liegt vielleicht in der grossen Aehnlichkeit der Form der Krystallbausteine. Dieser Umstand ist von anderer Seite bereits auch erwogen worden (vergl. Zeitschrift für Krystallographie 1893, 22, 543). Dasselbe ist bei KH^2PO^4 und KH^2AsO^4 der Fall,[1]) und man geht wohl nicht fehl, wenn man auf Grund der allerdings bis jetzt nur in geringer Zahl gemachten Erfahrungen den Satz ausspricht, dass zwei Körper umsomehr Neigung besitzen, zu Mischkrystallen zusammenzutreten, je ähnlicher die Form der Krystallbausteine ist.

Ich will hier noch einen Versuch erwähnen, der für die vollständige Homogenität der Mischkrystalle beweisend sein dürfte. Eine Portion derselben wurde gut getrocknet (es waren die dem Punkte 11 unserer Kurve entsprechenden Krystalle), gepulvert, und in einem Scheidetrichter, wie er bei der Trennung der Komponenten eines Gesteines mittelst schwerer Flüssigkeiten Verwendung findet, mit Methylenjodid zusammengebracht. Durch tropfenweises Hinzufügen von Benzol wurde das gröbliche Pulver nun zum Schweben gebracht. Es konnte auch nach achtstündigem Stehenlassen kein Unterschied im spezifischen Gewichte bemerkt werden und das Krystallpulver war noch gleichmässig in der Flüssigkeit verteilt. Trotzdem wurde durch Abfliessenlassen der unteren Hälfte die Portion in zwei Teile geteilt und jede nach dem Abfiltrieren vom Methylenjodid und Trocknen für sich untersucht. Die Analyse der ursprünglichen Krystalle hatte für x den Wert 40,12 ergeben. Die beiden durch Trennung mit Methylinjodid erhaltenen Anteile lieferten die Zahlen 40,78 und 40,75, also etwas höhere, was darin wohl seinen Grund hat, dass die Krystalle vor dem Behandeln mit Methylenjodid sehr sorgfältig getrocknet wurden. Doch stimmen die erhaltenen Zahlen unter einander sehr gut überein.

---

1) Zeitschr. für Krystallographie, XXIII. Bd., 4./5. Heft.

II.

Kaliumpermanganat und Rubidiumpermanganat.

Mischlösungen und die dazugehörigen Mischkrystalle dieser beiden Salze wurden in derselben Weise gewonnen, wie dies oben bei $KClO^4$ und $KMnO^4$ beschrieben worden ist. Die Darstellungsweise des im Handel nicht käuflichen übermangansauren Rubidiums war folgende: Kaliumpermanganat wurde mit Barytwasser behandelt, wobei sich unlösliches Bariummanganat bildet; dieses, mit Wasser angeschlämmt und zum Sieden erhitzt, gibt beim Einleiten von Kohlensäure in die heisse Lösung eine Abscheidung von Braunstein, während Bariumpermanganat in Lösung geht, das durch Umkrystallisieren in sehr reinem Zustande erhalten werden kann.[1]) Durch Umsetzung des Bariumpermanganates mit einer genau berechneten Menge Rubidiumsulfat wurde dann das Rubidiumpermanganat gewonnen. Es krystallisiert wie das Kaliumsalz im rhombischen Krystallsystem.

Was den Gang der Arbeiten anbetrifft, so gilt auch für dieses Salzpaar das unter $KClO^4$ und $KMnO^4$ Gesagte. Die Analyse der Salzgemische wurde folgendermassen ausgeführt. Zunächst wurde durch Eintragen einer abgewogenen Menge des Salzgemisches in Jodkaliumlösung und Titration des ausgeschiedenen Jod der Gesamtgehalt an Mn^2O^7 ermittelt und daraus nach folgender Methode der Gehalt an Rubidium- und Kaliumsalz berechnet. Enthalten a Gramme Mischsubstanz x Gramme $KMnO^4$ und y Gramme $RbMnO^4$, so ist

$$x + y = a.$$

Bezeichnen wir nun mit b den Gehalt dieser a Gramme Mischkrystalle an Uebermangansäureanhydrid, so ist

---

1) Mit diesem $Ba(MnO^4)^2$ wurde auch die Thiosulfatlösung kontrolliert.

$$\frac{x \,.\, 222{,}18}{316{,}452} + \frac{y \,.\, 222{,}18}{408{,}96} = b.\,^{1})$$

Führen wir für y den Wert x — a ein, so erhalten wir:

$$\frac{x \,.\, 222{,}18}{316{,}452} + \frac{(x - a)\ 222{,}18}{408{,}96} = b,$$

woraus sich die Gleichung ergibt:

$$x = \frac{b \,.\, 129416 - a\ 70309}{20554.}$$

a bedeutet also die abgewogene und zur Analyse verwandte Menge Substanz, b ihren durch Titration gefundenen Gehalt an Mn^2O^7, und x bedeutet ihren Gehalt an Kaliumpermanganat in Grammen ausgedrückt (dieses x ist jedoch nicht mit dem in der Kurve eingetragenen zu verwechseln!). Hieraus ergibt sich dann leicht der Prozentgehalt, sowie die übrige mit 1 übereinstimmende Weiterberechnung.

Um Fehler zu vermeiden, wurde auf die Einstellung des Titers der Thiosulfatlösung die allergrösste Sorgfalt verwandt. Die Einstellung derselben geschah mit reinstem, frischem Kaliumpermanganat und wurde mit Bariumpermanganat kontrolliert. Auch hier habe ich mich wie oben vor Ausführung der Versuche überzeugt, dass beim Eindampfen der Permanganatlösungen eine merkliche, die Resultate beeinflussende Zersetzung nicht eintritt. Es war bei diesen Versuchen ganz besondere Vorsicht und peinlichste Arbeit notwendig, da ein kleiner Fehler bei der Bestimmung des Mn^2O^7 grosse Fehler bei der Berechnung des Rubidiumpermanganatgehaltes zur Folge haben musste. Vor allen Dingen wurden sämtliche Titrationen, sowie die Einstellung des Titers bei gleicher Temperatur, gleicher Verdünnung und unter gleichen Zeitbedingungen ausgeführt, da ja die beiden ersten Faktoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit von ganz wesentlichem Einflusse sind und ihre Nichteinhaltung zu abweichenden Resultaten führt. Die zur Analyse in Verwendung kommende Substanzmenge wurde stets in 250 g Wasser gelöst und in ein Becherglas eingetragen, in welchem sich 20 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) und 2 ccm konzentrierte Salzsäure befanden. Nach viertelstündigem Stehenlassen bei 14° wurde mit einer Thiosulfatlösung titriert, von welcher 1 ccm 0,0032385 g Mn^2O^7 entsprach.

1) Die Zahlen 222, 18; 316, 452; 408, 96 sind das Molekülgewicht von Mn^2O^7 und die doppelten Molekulargewichte von $KMnO^4$ und $RbMnO^4$.

Auch hier sei die Berechnung eines Kurvenpunktes etwas ausführlicher wiedergegeben und zwar bezieht sich dieselbe auf Punkt 4 der Kurve 2.

Mischlösung 4. 100 ccm H^2O, 1,0 g $KMnO^4$, 1,5 g $RbMnO^4$. $t = 7^0$.

Pyknometer und Lösung	23,5510
„ leer	13,4366
Lösung	10,1144
Korrektion für den luftleeren Raum	106
	10,1250.

Volumen des Pyknometers bei 7^0 10,0451, also spezifisches Gewicht

$$D = \frac{10{,}1250}{10{,}0451} = 1{,}0080.$$

Platinschale und Lösung	40,7500
„ leer	30,8100
Lösung	9,9400
Korrektion für den luftleeren Raum	106
	9,9506.

Diese 9,9506 g haben ein Volumen von 9,8721 ccm.

Schale und Trockensubstanz	30,9271	
„ leer	30,8093	
Rückstand	0,1178	[a].

Ein Liter Lösung enthält demnach 11,933 g Trockensubstanz.

0,1178 g Substanz verbrauchten zur Titration 23,6 ccm Thiosulfatlösung, entsprechend 0,0764 g Mn^2O^7 [b].

Nunmehr ergibt die Formel $x = \frac{b\ 129416 - a\ 70309}{20554}$, dass in 0,1178 g Substanz enthalten sind: 0,0783 g $KMnO^4$ und 0,0395 g $RbMnO^4$.

Ein Liter Lösung enthält mithin:

7,928 g $KMnO^4$	oder 50,106	Milligr.-Mol. $KMnO^4$	$[c^2]$
4,005 „ $RbMnO^4$	„ 19,587	„ „ $RbMnO^4$	$[c^1]$
11,933	69,693	$c^1 + c^2$.	

$$y = 100\,\frac{c^2}{c^1 + c^2} = 71{,}896 \text{ Mol.-}^0/_0 \ KMnO^4 \text{ in der gelösten Substanz.}$$

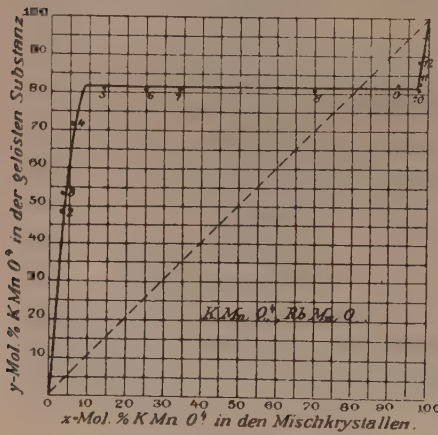
Die Krystalle:
angewandt zur Analyse 0,3629 g Substanz [a],
verbraucht 61,7 ccm Thiosulfatlösung, entspr. 0,19982 g Mn^2O^7 [b].

Also sind laut obiger Formel in 0,3629 g Mischkrystallen enthalten:

0,016785 g $KMnO^4$
0,346115 g $RbMnO^4$
0,3629 g.

Die Mischkrystalle enthalten also:
4,6253 Gew.-% $KMnO^4$ entsprechend 5,8976 Mol.-% $KMnO^4$ und
95,3747 „ $RbMnO^4$ „ 94,1024 „ $RbMnO^4$
$x = 5{,}8976$ [Mol.-% $KMnO^4$ in den Mischkrystallen].

Die Resultate der Untersuchung sind in Tabelle 2 und Figur 2 wiedergegeben. Im Ganzen wurden elf verschiedene Mischungen untersucht (2—12). Punkt 1 bezieht sich auf eine Lösung von reinem Rubidiumpermanganat, Punkt 13 auf eine solche von reinem Kaliumpermanganat. Wie man sieht, sind von diesen beiden Salzen Mischkrystalle nur in sehr beschränkten Verhältnissen möglich. Rubidiumpermanganat vermag nicht mehr als höchstens 8 % Kaliumsalz, Kaliumpermanganat sogar nur etwa 1 % Rubidiumsalz aufzunehmen. Es ist dies ein ähnlicher Fall, wie ihn Roozeboom beim Kaliumchlorat und Thalliumchlorat beobachtet hat, und alles, was dieser Forscher für die beiden genannten Körper in bezug auf Umkrystallisieren u. s. w. ausführt, gilt auch für den vorliegenden Fall. Eine Lösung, die auf 82 Mol.-% $KMnO^4$ 18 Mol.-% $RbMnO^4$ enthält,[1]) zeigt ein Maximum des osmotischen Druckes; es wird sich beim Verdunsten einer solchen Lösung bei der Versuchstemperatur ein Gemisch von Mischkrystallen abscheiden, dessen Zusammmensetzung gleich ist der Zusammensetzung der in Lösung befindlichen Substanz. Beim Eindunsten anders zusammengesetzter Lösungen wird sich die Zusammensetzung der Lösung immer nach der Richtung hin bewegen, wo die Kurve in eine gerade Linie übergeht, während sich die Zusammensetzung der abgeschiedenen Mischkrystalle den reinen Salzen nähert.



Fig, 2.

1) Es ist dies an dem Durchschnittspunkte der Kurve mit der im Quadrat gezogenen Diagonale der Fall.

Tabelle 2.

Nummer des Versuches	Spez. Gew. der Lösung	Ein Liter Lösung enthält: Gramme $KMnO^4$	Gramme $RbMnO^4$	Milligramm-Moleküle $[c^2]$ $KMNO^4$	Milligramm-Moleküle $[c^1]$ $RbMnO^4$	$c^1 + c^2$	$y = 100 \frac{c^2}{c^1 + c^2}$	Die Mischkrystalle enthalten: Gewichtsprozente $KMnO^4$	Gewichtsprozente $RbMnO^4$	Molekularprozente $KMnO^4$ [x]	Molekularprozente $RbMnO^4$
1	1,0044	—	6,0294	—	48,007	48,007	0	0,000	100,00	0	100,00
2	1,0056	*)	—	—	—	—	49,053	—	—	3,104	—
3	1,0060	4,2782	4,6399	27,038	22,691	49,729	54,372	2,728	97,272	3,498	96,502
4	1,0080	7,9280	4,0050	50.106	19,587	69,639	71,896	4,625	95,375	5,897	94,103
5	1,0110	12,507	3,717	79,046	18,178	97,224	81,301	10,979	89,021	13,747	86,253
6	1,0135	15,219	4,666	96,183	22,819	119,002	80,824	20,790	79,210	25,328	74,672
7	1,0175	19,027	6,398	120,26	31,29	151,55	79,350	28,767	71,233	34,293	65,707
8	1,0230	26,226	8,366	165,75	40,91	206,66	80,205	64,574	35,426	70,199	29,801
*	1,0257	29,795	7,970	188,30	38,98	227,28	82,825	65,941	34,059	71,446	28,554
*	1,0236	27,207	8,518	171,96	41,66	213,62	80,500	69,861	30,139	74,973	25,027
9	1,0268	31,386	8,443	198,36	41,29	239,65	82,772	90,514	9,486	92,499	7,501
10	1,0281	32,431	9,275	204,97	45,36	250,33	81,800	99,264	0,736	99,406	0,594
*	1,0281	32,556	8,690	205,76	42,49	248,26	82,881	99,311	0,689	99,466	0,534
11	1,0271	32,814	8,477	207,39	41,46	248,85	83,339	99,178	0,822	99,363	0,637
12	1,0271	35,619	5,314	225,12	25,99	251,11	89,649	99,152	0,848	99,342	0,676
13	1,0271	41,814	0,000	264,27	0,00	264,27	100,000	100,00	0,000	100,00	0,000

*) Durch einen unglücklichen Zufall ist leider das Zahlenmaterial der ersten Kolumnen für Punkt 2 bis auf die Werte von x und y verloren gegangen.

Auf einen Punkt, der mir von Interesse zu sein scheint, möchte ich am Schlusse dieses Abschnittes noch hinweisen. Thalliumchlorat hat ein grösseres Molekularvolumen als Kaliumchlorat, Rubidiumpermanganat ein grösseres als Kaliumpermanganat. Es stellt sich also in beiden Fällen die Thatsache heraus, dass der Körper mit grösserem Molekularvolumen eine verhältnismässig grosse Menge von der anderen Substanz, deren Krystallbausteine einen kleineren Raum einnehmen, in isomorpher Mischung aufnehmen kann, während sich umgekehrt den Krystallen mit kleineren Molekularvolumen nur minimale Mengen des anderen Salzes beimischen. Ob dieser Satz auch für andere, ähnliche Salzpaare Gültigkeit hat, müssen spätere Beobachtungen zeigen. Durch das übereinstimmende Verhalten dieser beiden bis jetzt untersuchten Salzpaare wird man aber unwillkürlich zu der Aufstellung desselben veranlasst.

III.

Bleinitrat und Bariumnitrat.

Bleinitrat und Bariumnitrat krystallisieren beide im regulären Krystallsystem und zwar in tetartoedrischen Formen ohne Krystallwasser. Die gewöhnlichsten, an beiden auftretendon Krystallformen sind Oktaeder mit Würfel. Mit ihnen isomorph ist Strontiumnitrat, welches jedoch ausserdem noch in einer zweiten Form, mit 4 Mol. Wasser krystallisierend und dem monosymmetrischen Krystallsystem angehörend, bekannt ist. Ich will hier noch kurz bemerken, dass es ursprünglich meine Absicht war, ausser der Mischungsreihe Bleinitrat-Bariumnitrat auch noch die Mischungsverhältnisse von Bleinitrat und Strontiumnitrat zu untersuchen. Die nach dieser Richtung hin bereits begonnenen Arbeiten mussten jedoch längere Zeit hindurch unterbrochen werden und fanden inzwischen von anderer Seite ihre Erledigung, weshalb ich von einer Wiederholung derselben Abstand nahm.

Wie die beigebene Figur 3 zeigt, ist die Mischungsreihe von Bleinitrat und Bariumnitrat eine vollständige; beide Salze treten also in jedem Verhältnis zu Mischkrystallen zusammen. Die Mischlösungen und die dazu gehörigen Mischkrystallle wurden folgendermassen erhalten. Nachdem die beiden Salze durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt waren, stellte ich mir in der Kälte gesättigte Lösungen her, was durch Auflösen der Salze unter Erwärmen und mehrwöchentlichem Stehenlassen im Keller bei konstanter Temperatur erreicht wurde. Diese konzentrierten Lösungen wurden nun vorerst zur Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse der beiden reinen Salze benutzt, sodann in folgenden sechs Verhältnissen mit einander vermischt:

1. 15 ccm konz. $Ba(NO^3)^2$-Lösung mit 85 ccm konz. $Pb(NO^3)^2$-Lösung
2. 30 „ „ „ „ 70 „ „ „
3. 45 „ „ „ „ 55 „ „ „

4. 60 ccm konz. $Ba(NO^3)^2$-Lösung mit 40 ccm konz. $Pb(NO^3)^2$-Lösung
5. 75 „ „ „ „ 25 „ „ „
6. 90 „ „ „ „ 10 „ „ „

Jeder dieser Lösungen wurden nun noch 10 g festes Salz hinzugefügt und zwar:

zu 1. 1,5 g $Ba(NO^3)^2$ und 8,5 g $Pb(NO^3)^2$
„ 2. 3,0 „ „ „ 7,0 „ „

also immer je der zehnte Teil der zur Vermischung gebrauchten Cubikcentimeter. Sodann wurden die Flüssigkeiten auf dem Wasserbade erwärmt zur Auflösung der hinzugefügten Salzmengen. Die Krystalle von Bleinitrat sind oft milchweiss und trübe; dies kommt daher, dass dieselben sehr gerne Mutterlaugenpartikel in grosser Zahl einschliessen. Da nun in der Flüssigkeit gelöste Luft beim Krystallisieren entweicht und das Einschliessen solcher Mutterlaugenanteile [1]) sehr begünstigt, wurden die Lösungen, um die absorbierte Luft möglichst vollständig zu entfernen, mehrere Stunden auf dem Wasserbade stehen gelassen. Um recht kleine Krystalle zu erhalten, was für die schnelle und sichere Einstellung des Gleichgewichtes sehr wesentlich ist, wurde dann unter lebhaftem Umschütteln schnell auf Kellertemperatur, die in diesem Falle ungefähr 12° betrug, abgekühlt. Dann blieben die Lösungen in Berührung mit den Krystallen während eines Zeitraumes von vierzehn Tagen im Keller bei konstant gehaltener Temperatur von 12° stehen und wurden täglich 4—5 mal umgeschüttelt, um die Einstellung des Gleichgewichtes zu beschleunigen. Der Hals der Erlemeyerkölbchen, in denen sich die Mischungen befanden, war lose mit Baumwolle verstopft, um das Hineinfallen von Staub und die Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure möglichst zu verhüten. Sodann wurde zur Untersuchung von Mischlösungen und Mischkrystallen geschritten. Das spezifische Gewicht der Lösungen, ihr Gehalt an fester Substanz u. s. w. wurden auf dieselbe Weise bestimmt, wie es bei der Mischungsreihe $KMnO^4$—$KClO^4$ ausführlich beschrieben worden ist. Bei der Bestimmung der Trockensubstanz war, um Verluste zu vermeiden, ein kleiner Kunstgriff notwendig; beim Abdampfen der sehr konzentrierten Lösungen zur Trockne stellte sich nämlich starkes Spritzen ein, hervorgerufen durch ein sich auf der Oberfläche bildendes Salzhäutchen, von welchem kleine Partikel durch die sich entwickelnden Dampfbläschen umhergeschleudert wurden. Ich be-

1) Zeitschr. für physikal. Chemie, 9, 278.

nutzte die Schwerlöslichkeit der Salze in Salpetersäure, fügte vor dem Erwärmen einige Cubikcentimeter der letzteren hinzu, wobei der Hauptanteil der Nitrate sich ausschied und ein ruhiges Eindampfen der überstehenden, nun verdünnten Lösung möglich wurde, ohne jegliches Verspritzen und noch dazu mit dem Vorteil, eine eventuelle Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure gänzlich zu verhindern.

Was die quantitative Trennung von Barium und Blei anlangt, so entschied ich mich nach einigen Vorversuchen, die ein günstiges Resultat ergaben, zu der im vorliegenden Falle wohl einfachsten Methode. Aus ganz schwach salpetersaurer Lösung wurde das Blei mit Schwefelwasserstoff in der Kälte gefällt, nach zwölfstündigem Stehenlassen abfiltriert und der Niederschlag auf dem Filter ausgewaschen. Das Filtrat wurde nun zuerst in einer Porzellanschale eingeengt, sodann auf dem Wasserbade in einer Platinschale zur Trockne verdampft, bei 100° getrocknet und der Rückstand Bariumnitrat als solches gewogen. Von der üblichen Bestimmungsform des Barium als Bariumsulfat wurde der Einfachheit wegen Abstand genommen, weil zwei vorher angestellte Versuche gute Resultate ergaben. Aus einem Gemenge von

1. 1,3976 g $Pb(NO^3)^2$ und 0,9211 g $Ba(NO^3)^2$ wurden wiedergefunden 0,9189 g $Ba(NO^3)^2$,
2. 2,1127 „ „ „ 0,1438 „ „ wurden wiedergefunden 0,1431 g $Ba(NO^3)^2$,

ein für vorliegende Untersuchungen genügend genaues Resultat, welches beweist, dass ein Mitfallen des Barium durch Oxydation des Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure bei Gegenwart von Salpetersäure kaum stattfindet.

Auf diese Weise wurde also die Menge der einzelnen Bestandteile ermittelt. Durch weitere Rechnung ergab sich dann der Gehalt eines Liters Mischlösung an Bariumnitrat und Bleinitrat, sowie die Anzahl der Milligramm-Moleküle im Liter, wovon wieder die des leichter löslichen Körpers, also von $Pb(NO^3)^2$ mit c^2, die des anderen mit c^1 bezeichnet wurden; y bezeichnet auch hier die Molekularprozente Bleinitrat, also des leichter löslichen Körpers, in der gelösten Substanz und wird berechnet nach der Gleichung

$$y = 100 \frac{c^2}{c^1 + c^2}.$$

Obgleich die Berechnung mit der unter 1 angeführten ziemlich übereinstimmend ist, will ich doch zum leichteren Verständnis, sowie

der besseren Uebersicht und Vollständigkeit halber eine solche hier folgen lassen. Es ist die des Punktes 4 unserer Kurve 3 gewählt worden. Die Mischlösung bestand aus:

60 ccm konz. $Ba(NO^3)^2$-Lösung, 40 ccm konz. $Pb(NO^3)^2$-Lösung ($t = 12^0$)
6,0 g $Ba(NO^3)^2$ 4,0 g $Pb(NO^3)^2$.

Pyknometer und Lösung	23,0400
„ leer	11,0739
Lösung	11,9661
Korrektion für den luftleeren Raum	105
	11,9766.

Volumen des Pyknometers bei 12^0 10,0604; also spezifisches Gewicht der Mischlösung

$$D = 1{,}1905.$$

Platinschale und Lösung	42,5920
„ leer	30,8100
Lösung	11,7820
Korrektion für den luftleeren Raum	104
	11,7924.

Diese 11,7924 g nehmen einen Raum ein von 9,9507 ccm
(11,9766 : 10,0604 = 11,7924 : x).

Platinschale und Trockensubstanz	33,0615
„ leer	30,8094
Trockenrückstand	2,2521.

Ein Liter Lösung enthält also 227,36 g Substanz

angewandt zur Analyse 0,5474 g Substanz,
gefunden 0,1415 „ $Ba(NO^3)^2$.

Ein Liter Lösung enthält also:

168,60 g $Pb(NO^3)^2$	oder	509,38 Milligramm-Moleküle	$[c^2]$
58,76 „ $Ba(NO^3)^2$	„	225,03 „ „	$[c^1]$
227,36 g		734,41	$c^1 + c^2$

$$y = 100 \frac{c^2}{c^1 + c^2} = 69{,}359 \text{ Mol.-\%} \text{ Bleinitrat in der gelösten Substanz.}$$

Die Mischkrystalle:

angewandt zur Analyse 0,5872 g Substanz.
gefunden 0,4997 „ $Ba(NO^3)^2$.

Die Mischkrystalle enthalten also:

14,911 Gew.-% $Pb(NO^3)^2$ oder 12,146 Mol.-% $Pb(NO^3)^2$
85,099 „ $Ba(NO^3)^2$ „ 87,854 „ $Ba(NO^3)^2$
$x = 12{,}146$ Mol.-% $Pb(NO^3)^2$ in den Mischkrystallen.

Die Resultate der Untersuchung sind in Tabelle 3 wiedergegeben; 1 bezieht sich auf eine Lösung von reinem Bleinitrat, 8 auf eine solche von reinem Bariumnitrat. Figur 3 zeigt wieder die Resultate in graphischer Darstellung, nämlich die Zusammensetzung der Lösungen als Funktion der Zusammensetzung der Mischkrystalle. Als Ordinaten sind die Molekularprozente an Bleinitrat in der Lösung, als Abszissen der Gehalt an Bleinitrat in den Mischkrystallen eingetragen. Anders als bei dem Salzpaare Kaliumperchlorat und Permanganat, wo die Untersuchung einer grossen Anzahl von Mischungen sich als notwendig erwies, schienen mir hier die erhaltenen sechs Punkte genügend, um den Verlauf der Löslichkeitskurve mit genügender Genauigkeit feststellen zu können. Deshalb wurde auch von der Herstellung weiterer Mischlösungen und Untersuchung solcher Abstand genommen.

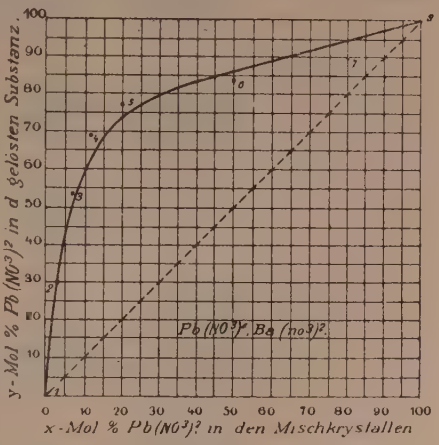


Fig. 3.

Wie man sieht, verläuft die Kurve durchaus regelmässig, und zwar so, dass für alle Punkte derselben $y < x$ ist. Daraus folgt, dass in einer bei 12° gesättigten Lösung von Bariumnitrat der osmotische Druck am kleinsten, in einer solchen von Bleinitrat am grössten ist, und dass derselbe in Mischungen mit zunehmenden Gehalt an Bleinitrat stetig zunimmt. Wir haben also hier wieder einen in Roozeboom's[1]) Abhandlungen als Fall 1 bezeichneten verwirklicht, ähnlich dem, wie er von Muthmann[2]) für das Salzpaar KH^2PO^4 und KH^2AsO^4 vor kurzem festgestellt worden ist.

---

1) Groth, Zeitschr. für Krystallographie 22, 606.
2) Zeitschr. für Krystallographie 23, 4./5. Heft.

Tabelle 3.

Nummer des Versuches	Spec. Gew. der Lösungen	Ein Liter Lösung enthält				$c^1 + c^2$	$y = 100 \frac{c^2}{c^1+c^2}$	Die Mischkrystalle enthalten			
		Gramme		Milligramm-Moleküle				Gewichtsprozente		Molekularprozente	
		$Pb(NO^3)^2$	$Ba(NO^3)^2$	(c^2) $Pb(NO^3)^2$	(c^1) $Ba(NO^3)^2$			$Pb(NO^3)^2$	$Ba(NO^3)^2$	$Pb(NO^3)^2$ [x]	$Ba(NO^3)^2$
1	1,0538	—	67,17	—	257,22	257,22	0,000	0,000	100,000	0,000	100,000
2	1,0845	36,21	66,37	109,40	254,17	363,57	30,090	4,244	95,756	3,378	96,622
3	1,1358	97,66	65,02	295,00	249,00	545,05	54,233	8,712	91,288	7,002	92,998
4	1,1905	168,60	58,76	509,38	225,03	734,41	69,359	14,911	85,099	12,146	87,854
5	1,2418	233,26	54,92	704,74	210,32	915,06	77,015	23,185	76,815	20,328	79,672
6	1,2896	297,89	47,46	900,00	181,77	1081,77	83,194	58,125	41,875	52,326	47,678
7	1,3259	359,05	29,09	1084,70	111,40	1196,10	90,693	82,780	17,220	79,135	20,865
8	1,3586	426,35	0,00	1288,10	—	1288,10	100,000	100,000	0,000	100,000	0,000

Es geht aus den gewonnenen Resultaten hervor, dass, wenn man eine beide Körper enthaltende Lösung eindampft und dann durch Abkühlen auf 12° Krystalle erzeugt, die erstere sich an Bleinitrat anreichern wird, in letzteren dagegen stets der Gehalt an Bariumnitrat zunimmt, denn bei der Krystallausscheidung bewegt sich ja immer die Zusammensetzung der Lösung nach dem Punkte hin, der dem Maximum des osmotischen Druckes entspricht. Wenn man also ein Gemisch der beiden Salze wiederholt umkrystallisiert und zwar so, dass man eine heiss gesättigte Lösung des Salzgemisches sich darstellt, diese abkühlt, die gewonnenen Krystalle in derselben Weise behandelt und so fortfährt, so werden die ausgeschiedenen Krystalle immer ärmer an Bleinitrat, und man kommt schliesslich zum reinen Bariumnitrat.

IV.

Mischkrystalle aus Schwefel und Selen.

Mischkrystalle aus Schwefel und Selen zeigen ein höchst eigentümliches Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff, wie dieses schon mehrfach hervorgehoben worden ist. Reines Selen löst sich nur in sehr geringer Menge in Schwefelkohlenstoff — 1000 Teile CS^2 lösen etwa 1 Teil Selen —, wenn man die gewöhnliche, monosymmetrische Modifikation dieses Elementes (α-Selen) mit diesem Lösungsmittel längere Zeit digeriert. Schmilzt man Schwefel mit Selen zusammen und erhitzt die zunächst amorph erstarrende Schmelze längere Zeit auf 100°, so erhält man ein krystallinisches Produkt, welches, nach den allerdings nur undeutlichen Wachstumsformen an der Oberfläche der Schmelzen zu urteilen, aus Mischkrystallen nach der dritten Modifikation des Schwefels (γ-Schwefel) besteht. Digeriert man diese Mischkrystalle, die bis zu 80 % Selen enthalten können, mit Schwefelkohlenstoff, so lösen sie sich verhältnismässig leicht auf und die resultierende klare Lösung kann auf 1000 Teile Schwefelkohlenstoff bis zu 10 Teile Selen enthalten. Es wird also die Löslichkeit durch den Zusatz von Schwefel um das Zehnfache vermehrt. Obwohl eine dem γ-Schwefel entsprechende Selenmodifikation im reinen Zustande bis jetzt nicht dargestellt worden ist, so muss man doch aus der Existenz von Mischkrystallen mit Schwefel auf das Vorhandensein einer solchen Modifikation des Selens schliessen, und aus den eben beschriebenen Löslichkeitsverhältnissen jener Mischkrystalle ergibt sich, dass jene Selenmodifikation eine bedeutend grössere Löslichkeit haben muss als das α-Selen. Aus den bis jetzt vorliegenden Experimenten geht dies ohne weiteres hervor. Wenn man nämlich eine solche selenreiche Mischung im verschlossenen Gefässe bei konstanter Temperatur sich selbst überlässt, so beginnen sehr bald von selbst

sich Mischkrystalle abzuscheiden von Schwefel und Selen nach dem α-Selen. Diese selenreichen Krystalle vergrössern sich im Laufe der Zeit und zwar in der Weise, dass sie homogen weiterwachsen und der Lösung viel Selen und verhältnismässig wenig Schwefel entziehen. Der Selengehalt dieser Mischkrystalle schwankt zwischen 70 % und 100 %. Es geht daraus hervor, dass die Mischlösung, welche doch offenbar gesättigt war für Mischkrystalle nach dem γ-Schwefel, übersättigt war für Mischkrystalle nach dem α-Selen. Entzieht man einer solchen Lösung Lösungsmittel durch Verdunsten, so bekommt man das wieder, was man aufgelöst hat, nämlich Mischkrystalle nach dem γ-Schwefel, die bis zu 67 % Selen enthalten können. Ein einfacher Versuch mit den Krystallen zeigt den Unterschied in der Löslichkeit. Während recht selenreiche Krystalle nach γ-Schwefel sich beim Digerieren mit Schwefelkohlenstoff leicht lösen, ist dies nicht der Fall mit fast gleich zusammengesetzten Krystallen nach α-Selen.

Der wichtige Satz, dass eine Lösung nur in bezug auf einen bestimmten festen Körper übersättigt sein kann, findet dadurch eine eklatante Bestätigung, und zwar ist dieses der erste Fall, wo er seine Bestätigung findet für verschiedene Modifikationen einer und derselben Substanz. Die bisher in dieser Richtung angestellten Versuche beziehen sich nämlich nur auf verschiedene Hydrate eines Salzes. [1])

Es liegen aber die Verhältnisse bei Schwefel und Selen noch komplizierter. Ausser den beschriebenen Mischkrystallen vermögen sie noch Mischungen zu bilden nach α-Schwefel, der gewöhnlichen rhombischen Modifikation dieses Elementes. Diese Mischkrystalle, welche im allgemeinen selenärmer sind als diejenigen nach der dritten Schwefelmodifikation, erhält man ebenfalls durch Verdunsten verhältnismässig selenarmer Lösungen. Auch die Mischkrystalle von dieser Modifikation müssen, gleiche Zusammensetzung vorausgesetzt, eine andere Löslichkeit zeigen als diejenige der Mischkrystalle nach γ-Schwefel, und ich habe nun Versuche angestellt, die Löslichkeitsverhältnisse der drei beschriebenen Arten von Mischkrystallen aus Schwefel und Selen festzustellen. Leider haben diese Versuche, wie ich gleich von vornherein bemerken will, ein brauchbares Resultat nicht ergeben. Die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen den Mischkrystallen und einer Schwefelkohlenstofflösung der beiden Elemente erfolgt merkwürdigerweise ausserordentlich langsam. Die mit

1) cf. Roozeboom, Thoriumsulfat, und J. K. van der Heide, Magnesiumsulfat.

einer selenreichen Lösung in Berührung befindlichen Mischkrystalle nach α-Selen vergrössern sich ganz allmählich, indem der Lösung immerfort Selen entzogen wird, und selbst nach dreiwöchentlichem Stehen hat sich ein völliges Gleichgewicht noch nicht eingestellt. Ein Uebelstand besteht auch darin, dass Verdunstung der Schwefelkohlenstofflösung nicht völlig vermieden werden kann, infolge dessen Krystalle nach dem γ-Schwefel sich namentlich an den Wandungen der Gefässe durch Effloreszenz bilden, was auch mit der Veränderung der Zusammensetzung der Lösung zusammenhängen mag. Versucht man, Mischkrystalle nach γ-Schwefel aus selenarmen Lösungen zu züchten und ein Gleichgewicht zwischen diesem Produkte und der Lösung zu erzielen, so pflegen sich zwei Uebelstände einzustellen, die das Arbeiten äusserst erschweren. Einmal ist dies die gleichzeitige Ausscheidung beider Modifikationen. Während man am Boden des Gefässes häufig prismatische Krystalle beobachtet, bildet sich am Rande der Lösung eine nach oben effloreszierende Krystallisation nach α-Schwefel. Eine zweite Schwierigkeit, welche die Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse der selenarmen Mischkrystalle nach γ-Schwefel sehr schwierig macht, besteht in der geringen Stabilität derselben. Manchmal genügt die Berührung eines Krystalls, manchmal auch schon eine geringe Temperaturschwankung, um die Umwandlung der schön ausgebildeten monosymmetrischen Täfelchen in ein trübes Aggregat von Krystallen nach der α-Schwefel-Modifikation einzuleiten. Leider habe ich diese Schwierigkeiten nicht überwinden können, und ist es mir nicht gelungen, den Verlauf der Löslichkeitskurve für die drei verschiedenen Arten Mischkrystalle aus Schwefel und Selen festzustellen, obwohl dieses vom theoretischen Standpunkte aus sehr interessant gewesen wäre. So ergaben z. B. mit grösster Sorgfalt bei einer Temperatur von 6,5°—7° angestellte Versuche für Mischkrystalle nach α-Schwefel folgendes Resultat:

Tabelle 4.

Nummer des Versuches	Die Mischkrystalle enthalten				Auf 100 Moleküle CS^2 kommen		100 g CS^2 lösten Gesamtsubstanz Gr.	und zwar Gramme		x	y
	Gewichts-%		Molekular-%								
	Se	S	Se	S	Molek. Se	Molek. S		Se	S		
1	—	100	—	100	—	69,152	29,080	—	29,080	100	100
2	5,18	94,82	2,16	97,84	0,709	62,257	26,910	0,803	26,173	97,8	98,8
3	6,63	93,37	2,79	97,27	1,066	61,536	26,976	1,106	25,870	97,2	98,2
4	11,65	88,35	5,072	94,93	0,442	59,582	25,508	0,495	25,049	94,9	99,2

Betrachten wir nun in dieser Tabelle die entsprechenden Zahlenwerte, so ersehen wir aus Versuch 2 und 3 bei einer Zunahme des Selengehaltes der Krystalle auch eine Zunahme des Selengehaltes der gelösten Substanz. Ein unter gleichen Bedingungen angestellter vierter Versuch ergab dagegen für Krystalle mit bedeutend höherem Selengehalt eine bedeutend selenärmere Lösung als vorher, ein Resultat, welches theoretisch nicht erklärt werden kann und welches nur dem Umstand zuzuschreiben ist, dass ein Gleichgewicht zwischen Krystallen und Lösung sich so ausserordentlich schwer einstellt. Ganz ähnliche Resultate erhielt ich auch bei Mischkrystallen nach γ-Schwefel und α-Selen. Ich füge die erhaltenen Resultate bei, jedoch mit dem Bemerken, dass vollständige Einstellung des Gleichgewichtes wohl in keinem Falle erfolgt war, und dass die Tabellen also nur dazu dienen können, zu zeigen, wie schwierig ein Gleichgewicht zwischen der Lösung und den Mischkrystallen sich einstellt.

Obwohl ich nun meinen eigentlichen Zweck nicht erreicht habe, so hat die Arbeit doch eine wichtige Thatsache ergeben; es ist mir nämlich gelungen, durch meine Analysen die Grenzen der Mischfähigkeit zwischen Schwefel und Selen festzustellen. Muthmann hatte dieselben auf Grund seiner eigenen Analysen, sowie derer von Bettendorf und vom Rath wie folgt angegeben:

nach α-Schwefel von 0 % bis ca. 33 % Selengehalt
„ γ- „ „ ca. 33 % bis ca. 66 % „
„ α-Selen „ ca. 66 % bis 100 % „

Gegen diese Resultate hat Retgers[1]) Einspruch erhoben, und zwar auf Grund theoretischer Erwägungen. Er schreibt: „Das gewöhnliche, normale Mischungsverhältnis zwischen Schwefel und Selen wäre also:

rhombische Schwefelkrystalle mit 0 % bis 10 % Selen
monosymmetrische Selenkrystalle „ 0 % bis 33 % Schwefel

oder kurz ausgedrückt

(rhomb.) 10 % Se ⟷ 33 % S (monoklin)".

Dagegen ist zunächst einzuwenden, das Retgers die gewiss sehr sorgfältigen und einwurfsfreien Resultate von Bettendorf und vom Rath gar nicht in Betracht gezogen hat. Die beiden genannten Forscher bemerken ausdrücklich,[2]) dass sie orangerote, grosse, rhom-

1) Zeitschr. für physikal. Chemie 12, 590.
2) Poggend. Annal. 139, 1870, Seite 334.

Tabelle 5.

Mischkrystalle aus Schwefel und Selen nach der ersten Selenmodifikation [α-Selen].

Nummer des Versuches	Die Mischkrystalle enthalten Gewichtsprozente Se	Gewichtsprozente S	Molekularprozente Se	Molekularprozente S	Auf 100 Moleküle CS^2 kommen: Moleküle Se	Moleküle S	$y = 100 \frac{c^2}{c^1 + c^2}$	x	Bemerkungen
1	71,23	28,77	50,08	49,92	1,481	24,298	94,3	49,9	
2	74,81	25,19	54,60	45,40	2,469	15,513	88,1	45,4	Die Temperatur schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 11,6° und 12,5°.
3	76,36	23,64	56,69	43,31	1,285	4,773	78,8	43,3	
4	82,72	17,28	65,97	34,03	0,926	3,107	77,0	34,0	
5	89,12	10,88	78,01	21,99	1,927	6,563	77,3	21,9	

Tabelle 6.

Mischkrystalle aus Schwefel und Selen nach der dritten Schwefelmodifikation [γ-Schwefel].

Nummer des Versuches	Die Mischkrystalle enthalten Gewichtsprozente Se	Gewichtsprozente S	Molekularprozente Se	Molekularprozente S	Auf 100 Moleküle CS^2 kommen: Moleküle Se	Moleküle S	$y = 100 \frac{c^2}{c^1 + c^2}$	x	Bemerkungen
1	0,06	99,94	0,01	99,99	0,0095	43,412	100	100	
2	10,77	89,23	4,66	95,34	1,609	66,184	97,6	95,3	Die Temperatur schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 11,6° und 12,5°.
3	11,21	88,79	4,44	95,56	1,751	72,643	97,6	95,6	
4	53,35	46,65	31,66	68,34	3,541	46,447	92,9	68,3	
5	59,87	40,13	37,34	62,66	3,024	22,701	88,2	62,6	

bische Oktaeder erhalten haben, deren Analyse 67,43 % Schwefel und 32,57 % Selen ergab. Daraus geht hervor, dass Mischkrystalle nach α-Schwefel mit einem Gehalt bis etwa 33 % Selen möglich sind, und es ist nicht einzusehen, warum Retgers die Grenze der Mischfähigkeit bis auf 10 % Selen herabgesetzt haben will. In der That bestätigen meine Versuche, dass die Grenze der Mischfähigkeit über 10 % weit hinausgeht. Die von mir untersuchten Mischkrystalle enthielten 0,03; 0,51; 0,73; 0,92; 3,85; 4,20; 5,18; 6,63; 8,03; 11,65; 15,53; 21,45; 23,29 Gewichtsprozente Selen, und es ist gar kein Grund, zu bezweifeln, weshalb die Mischfähigkeit nicht bis 33 % gehen soll. Es bleibt in dieser Beziehung also bei der von Muthmann gemachten Angabe.

Was nun die Mischkrystalle nach γ-Schwefel anbelangt, so ist die Angabe von Muthmann in dem Sinne zu berichtigen, dass Mischkrystalle von 0 % bis ca. 64 % Selengehalt möglich sind. Die Analysen der Mischkrystalle nach γ-Schwefel, die bis jetzt bekannt gemacht worden sind, haben Folgendes ergeben:

1. Bettendorf und vom Rath:
   44,83 %; 46,65 %; 51,32 %; 54,21 %; 55,84 %; 57,15 %; 63,58 % Selen;
2. Muthmann:
   48 % Selen;
3. Meine Versuche:
   0,06 %; 10,77 %; 11,21 %; 36,48 %; 53,35 %; 59,87 %; 62,93 % Selen.

Es ergibt sich also zweifellos, dass Mischkrystalle der beiden Elemente nach γ-Schwefel in sehr weiten Grenzen erhalten werden können. Dass die Mischfähigkeit nicht erst bei 33 % anfängt, war ja im Grunde genommen vorauszusehen, und nur der Umstand, dass die selenarmen Krystalle nach dieser Modifikation, ähnlich wie der reine γ-Schwefel, sehr unbeständig sind und sich sehr leicht in die rhombische Modifikation verwandeln, war der Grund, dass bis jetzt derartige Krystalle nicht untersucht worden sind.

Auf eine Bemerkung Retgers in der citierten Abhandlung möchte ich noch zurückkommen. Er schreibt nämlich: Die Krystalle nach γ-Schwefel seien in gewissem Sinne als abnormale Gebilde zu betrachten, die ihr Entstehen starker Uebersättigung der Lösung in bezug auf Selen zu danken hätten. Dazu ist zu bemerken, dass Retgers die Angabe von Muthmann, dass die Ausscheidung von

selenreichen Krystallen aus Schwefel-Selenlösung zurückzuführen sei auf Uebersättigung in Bezug auf Selen, gänzlich falsch verstanden hat. Muthmann meinte mit seinen selenreichen Krystallen nicht die Mischkrystalle nach γ-Schwefel, sondern diejenigen nach α-Selen. In bezug auf die letzteren sind die Lösungen allerdings übersättigt, nicht aber in bezug auf Mischkrystalle nach γ-Schwefel. Es kann durchaus nicht davon die Rede sein, dass Lösungen in bezug auf einen festen Körper übersättigt sind, aus welchem sie durch Auflösen gewonnen wurden, wie dies hier der Fall ist. Warum Retgers jene Mischkrystalle, die auf vollkommen normale Weise entstehen und die, wenn der Selengehalt nicht allzu gering ist, vollkommen stabil sind und jahrelang ohne Veränderung aufbewahrt werden können, als abnormale Gebilde bezeichnet, ist nicht wohl einzusehen. Einen merkwürdigen Eindruck macht die Bemerkung von Retgers: „Es könne nicht genug betont werden, dass abweichende Mischkrystalle, welche bei abweichenden Umständen, wie bei starker Uebersättigung, oder aus sehr heissen (resp. sehr kalten) Lösungen oder sogar aus dem Schmelzfluss entstanden sind, niemals in die gewöhnliche Mischungsreihe (wobei also nur normale Umstände geherrscht haben) aufgenommen werden dürfen.“ Retgers hätte sich leicht durch das Experiment überzeugen können, dass die in Frage stehenden Mischkrystalle unter völlig normalen Verhältnissen durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht in centimetergrossen Krystallen erhalten werden können. Das Mischungsverhältnis von Schwefel und Selen ist also endgiltig folgendes:

rhombische Krystalle nach α-Schwefel von 0 % bis ca. 33 % Selengehalt,

monosymmetrische Krystalle nach γ-Schwefel von 0 % bis ca. 64 % Selengehalt,

monosymmetrische Krystalle nach α-Selen von 0 % bis ca. 31,5 % Schwefelgehalt.

V.

Ueber das sogenannte Schwefelselen Dittes.[1])

Bei den vielen Versuchen über Schwefel und Selen, die ich angestellt habe, ist es mir niemals gelungen, eine Verbindung der beiden Körper im einfachen Molekularverhältnis zu erhalten, und wird in den Lehrbüchern eine solche Verbindung von der Formel SeS angeführt, welche Ditte[1]) erhalten haben will und zwar auf folgende Weise: „Zur Darstellung dieser Verbindung sättigt man eine sehr verdünnte Lösung von seleniger Säure, welche auf einer Temperatur von 0^0—5^0 erhalten wird, mit Schwefelwasserstoff, der erst eine mit Eis gefüllte Flasche passierte. Es scheidet sich dann ein Niederschlag als fein citronengelbes Pulver aus, der sich leicht absetzt. Derselbe, gut gewaschen und im Vakuum getrocknet, wird mit wenig Schwefelkohlenstoff befeuchtet und sich selbst überlassen. Es beginnt dann bald eine Krystallisation der Masse von der Oberfläche aus, und in einigen Tagen ist der Niederschlag in Krystalle verwandelt, während der Schwefelkohlenstoff mit Schwefel gesättigt ist. Derselbe wird nun durch anderen ersetzt, dieser nach einigen Augenblicken abgegossen und das Produkt zuerst mit reinem Benzol, dann mit Alkohol gewaschen. Das Produkt, welches man so erhält, hat die Form kleiner orangegelber, glänzender Nadeln.“ Ditte fand in seinen Krystallen 28,68 % S und 71,40 % Se, entsprechend der Formel SeS.

Es schien mir nun von vorn herein unwahrscheinlich, dass eine solche Verbindung von der Formel SeS existiert und habe ich deshalb den Versuch Dittes mehrfach wiederholt. Ebenso wie er erhielt ich den citronengelben Niederschlag, der beim Trocknen im Vakuum

1) Comptes. rend. 73, 625 und 660.

dunkler wurde. Ich gab nun vier Proben dieses gut getrockneten Pulvers in gut schliessende Flaschen und befeuchtete sie in der vorgeschriebenen Weise mit Schwefelkohlenstoff. Nach sechs Tagen wurde der Schwefelkohlenstoff abgegossen, einen Augenblick durch neuen ersetzt, auch dieser abgegossen und sogleich mit Benzol und dann mit Alkohol ausgewaschen. Eine mikroskopische Untersuchung ergab folgende Resultate. Nr. 1 und 2 erwiesen sich als einheitliche Krystalle, der dritten Schwefelmodifikation angehörig; 3 erwies sich als ein Gemenge aus Mischkrystallen nach γ-Schwefel und α-Selen, erstere kenntlich an der charakteristischen Ausbildung mit vorherrschendem (010) und der den Prismenkanten parallelen Auslöschung auf der Symmetrieebene, letztere an ihrer tiefroten Farbe, dem halbmetallischen Glanz, ihrem Pleochroismus und der charakteristischen Ausbildung (001). Letztere waren vorherrschend; 4 endlich war ein Gemenge aus Mischkrystallen nach γ-Schwefel und wenigen gelben, anscheinend sehr schwefelreichen Mischkrystallen nach α-Selen, die als tafelförmige Krystalle mit anscheinend hexagonalem Umrisse unzweifelhaft zu erkennen waren. Da 3 und 4 sich also nicht als einheitliche Krystallisationen, sondern als Gemische solcher erwiesen, wurden sie nicht weiter analysiert. Von Nr. 1 und 2 wurden nun je zwei Selenbestimmungen ausgeführt. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

1. 56,695 % Selen und 56,129 % Selen,
2. 56,038 % „ „ 55,864 % „

Mittel also: 56,182 % Selen und 43,818 % Schwefel, oder im Verhältnis

$$\begin{aligned} Se : S &= 0{,}71 : 1{,}37 \\ &= 1{,}00 : 1{,}93. \end{aligned}$$

Es ergibt sich aus diesen Versuchen mit völliger Sicherheit, dass der Schwefelkohlenstoff das ursprünglich amorphe Gemisch von Schwefel und Selen einfach in Mischkrystalle nach γ-Schwefel umgewandelt hatte, und das Produkt, welches Ditte unter den Händen hatte, ist bestimmt nichts gewesen als eine isomorphe Mischung der beiden Elemente, die ganz zufällig eine auf die Formel SeS stimmende Zusammensetzung hatte. Die Existenz einer chemischen Verbindung von Schwefel und Selen ist schon deshalb im höchsten Grade unwahrscheinlich, weil eine Verbindung von Schwefel und Tellur nicht erhalten werden kann, wie dies aus den Versuchen von Becker[1]) hervorgeht.

---

1) Annal. 180, 257.

Ich möchte noch ausdrücklich betonen, dass die Produkte, die ich nach Dittes Vorschrift erhielt, nur aus Mischkrystallen bestanden, die mit völliger Sicherheit krystallographisch identifiziert werden konnten, und ich habe nichts beobachtet, was auf eine chemische Verbindung, die doch eine andere Krystallform besitzen müsste, schliessen liesse, und glaube ich, dass dadurch die Frage der Nichtexistenz des einfach Schwefelselen vollständig erledigt ist.